

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-094610
(43)Date of publication of application : 12.04.1996

(51)Int.Cl.

G01N 33/20

(21)Application number : 06-254513

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 22.09.1994

(72)Inventor : IMOTO TERUHIKO

NISHIMURA KOICHI

YONEZAKI TAKAHIRO

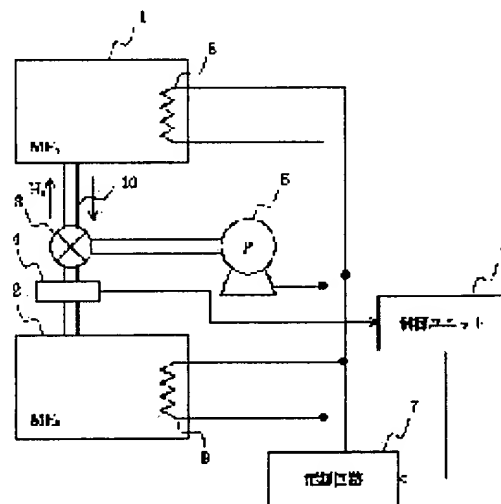
YONEZU IKURO

(54) DETECTION DEVICE FOR DIFFERENT KIND GAS IN HEAT UTILIZATION SYSTEM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a detection device for different kind gas which is capable of accurately judging the mixing of a different kind gas in a heat utilization system using hydrogen occlusion alloy.

CONSTITUTION: A detection device for different kind gas is provided with a mass flow meter 4 for measuring effective amount of hydrogen movement from one vessel 2 to another vessel 1, and a control unit 6 provided with the measured data of the effective amount of hydrogen movement. The control unit 6 calculates the degradation rate of effective amount of hydrogen movement from the measured data of the effective amount of hydrogen movement and calculates the concentration of the different kind gas from the calculated degradation rate, based on a predetermined correlation established between the degradation rate of effective amount of hydrogen movement and the concentration of the different kind gas. It also compares the calculated concentration of the different kind gas with a predetermined limit value to judge the mixing of different kind gas.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the equipment which detects the different-species gas mixed in this system in the heat use system using the hydrogen storing metal alloy.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, development of various kinds of hydrogen storing metal alloy application systems using a hydrogen storage function, a heat energy conversion function, etc. of a hydrogen storing metal alloy is furthered. For example, in order to make continuous running possible in the heat use system using the heat of reaction generated in case a hydrogen storing metal alloy ***** hydrogen, using the heat generated with each container is performed by connecting two containers of each other filled up with the hydrogen storing metal alloy which has a different equilibrium-hydrogen pressure for hydrogen piping, and moving hydrogen between the aforementioned containers through this hydrogen piping.

[0003] In a heat application system, change of the hydrogen absorbed dose X to the state which dissociated hydrogen from the state in which the hydrogen absorption alloy absorbed hydrogen, i.e., available-hydrogen movement magnitude, serves as an important value which determines the drive efficiency of a system.

[0004] By the way, when a heat use system operates under reduced pressure, there is a possibility that air may mix from the connection of piping etc. If different-species gas, such as air, mixes in a system, degradation will be invited by surface poisoning of a hydrogen storing metal alloy. Then, the equipment which uses mixing of different-species gas as a detection plug based on the pressure detection in piping is proposed.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in conventional different-species gas detection equipment, since there is not only a problem of the performance degradation of the detection element itself, but mixing of different-species gas was indirectly judged based on pressure detection, without measuring the concentration of different-species gas, there was a problem that the precision of a judgment was bad. The purpose of this invention is offering the different-species gas detection equipment which can judge mixing of different-species gas with a sufficient precision, and preventing beforehand the degradation by surface poisoning of a hydrogen storing metal alloy.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The different-species gas detection equipment in the heat use system concerning this invention A measurement means to measure the available-hydrogen movement magnitude from one container to the container of another side, The 1st operation means which computes the rate R of degradation of the available-hydrogen movement magnitude on the basis of the initial value of available-hydrogen movement magnitude from the measurement data of available-hydrogen movement magnitude, The 2nd operation means which computes the concentration of different-species gas from the calculated value of the aforementioned rate of degradation based on the predetermined relational expression materialized between the rate R of degradation of available-hydrogen movement magnitude, and the concentration c of different-species gas, It has an unusual judging means to judge mixing of different-species gas for the concentration of the computed different-species gas as compared with predetermined threshold value.

[0007] In concrete composition, the 2nd operation means computes the concentration of different-species gas based on relational expression with the two following.

[Equation 2] $R = N - r_i + N - k - b - c / (1 + b - c)$

Here, it is R. : Rate N of degradation : The number r_i of cycles of hydrogen ***** : Rate k of endogenicity degradation degradation (1-/N) : Poisoning probability b (1-/N) : Adsorption-equilibrium constant c (1/vol%) : Air concentration (vol%) [0008] Furthermore, regeneration equipment is started, when it has regeneration equipment which specifically reproduces the hydrogen storing metal alloy in a container by carrying out evacuation of the inside of each container at an elevated temperature and mixing of different-species gas is judged by the unusual judging means.

[0009]

[Function] This invention persons found out that the influence appeared in available-hydrogen movement magnitude notably, when a fixed relation between the rate R of degradation of the available-hydrogen movement magnitude of a hydrogen storing metal alloy and the concentration c of different-species gas is and different-species gas mixed, as a result of repeating research wholeheartedly to judge mixing of different-species gas with a sufficient precision.

[0010] Then, in the different-species gas detection equipment of this invention, the available-hydrogen movement magnitude from one container to the container of another side is measured in mass-flow meter etc. in each cycle in which a hydrogen storing metal alloy repeats ***** of hydrogen. And the rate R of degradation of the available-hydrogen movement magnitude on the basis of the initial value of available-hydrogen movement magnitude is computed from this measurement data. If different-species gas mixes in a system, it will become increase of the rate R of degradation, and will appear.

[0011] Between the rate R of degradation of available-hydrogen movement magnitude, and the concentration c of different-species gas, the fixed relational expression like two above is materialized, and the concentration of different-species gas can be computed from the calculated value of the aforementioned rate of degradation based on this relational expression. In addition, in several 2, the rate r_i of endogenicity degradation, the poisoning probability k , and the adsorption-equilibrium constant b are values peculiar to a hydrogen storing metal alloy. And if size comparison of the concentration of the computed different-species gas is carried out with predetermined threshold value, mixing of different-species gas can be judged.

[0012] When mixing of different-species gas is judged, evacuation of the inside of each container is carried out at an elevated temperature, and the hydrogen storing metal alloy in a container is reproduced. By this, a hydrogen storing metal alloy recovers the hydrogen absorbed dose.

[0013]

[Effect of the Invention] In the different-species gas detection equipment of the heat use system concerning this invention, since concentration of different-species gas is made into the criterion of mixing, detection is direct and the precision of a judgment is high. Moreover, since mixing of few amounts is also detectable, before surface poisoning progresses, the degradation of a system can be beforehand prevented by reproducing a hydrogen storing metal alloy.

[0014]

[Example] Hereafter, along with the drawing per example of this invention, it explains in full detail. Drawing 1 shows the composition of the different-species gas detection equipment in the heat use system concerning this invention, while the 1st container (1) is filled up with LaNi_{4.55}aluminum_{0.45} alloy, the 2nd container (2) is filled up with Mm_{0.9}Y_{0.1}nickel_{4.9}Mn_{0.1} alloy, and both containers (1) and (2) are mutually connected to it by hydrogen piping (10). While a vacuum pump (5) is connected to hydrogen piping (10) through a bulb (3), mass-flow meter (4) is attached in hydrogen piping (10) between a bulb (3) and the 2nd container (2). Moreover, a heater (8) and (9) are arranged in the interior of both containers (1) and (2), respectively, and the power circuit (7) is connected to these heaters (8) and (9).

[0015] In the above-mentioned heat use system, by making both containers (1) and (2) into a free passage state mutually by the change of a bulb (3), hydrogen is moved between the hydrogen storing metal alloys in both containers (1) and (2), and the heat generated in connection with this is used. In the process which hydrogen moves between both containers (1) and (2), the measurement data of the hydrogen movement magnitude obtained from mass-flow meter (4) is sent to a control unit (6), and detection of air concentration is presented with it. By this, when mixing of air is judged while suspending a system, a vacuum pump (5) and a heater (8), and (9) are operated by setting a power circuit (7) to ON, and a hydrogen storing metal alloy is reproduced.

[0016] Here, the relational expression of the available-hydrogen movement magnitude and air concentration which this invention persons developed is explained. The rate R of degradation of the available-hydrogen movement magnitude accompanying an aeration serves as the sum of the rate R_{in} of internal cause-degradation, and the rate R_{ex} of external cause-degradation as three following.

[Equation 3] The rate R_{in} of internal cause-degradation is expressed with the four following by using the rate r_i of internal cause-degradation per 1 cycle $R=R_{in}+R_{ex}$.

[Equation 4] $R_{in}=N \cdot r_i$ -- here, N is the number of cycles

[0017] Supposing an adsorption equilibrium changes to a poisoning state according to Probability k in 1 cycle temporarily and the rate R_{ex} of external cause-degradation is proportional to the surface scope θ of an adsorption element, and the number N of cycles, the rate R_{ex} of external cause-degradation is expressed like [with the five following].

[Equation 5] $R_{ex}=N \cdot \theta \cdot k$ [0018] And the adsorption isotherm of the Langmuir type shown by the six following is applied to this model.

[Equation 6] In $\theta=b \cdot c/(1+b \cdot c)$ here, b is an adsorption-equilibrium constant and c is air concentration.

[0019] A-seven number is drawn from several 5 by this.

[Equation 7] The rate R of degradation of $R_{ex}=N-k-b-c/(1+b-c)$, therefore available-hydrogen movement magnitude will be expressed with the eight following.

[Equation 8] $R=N-r_i+N-k-b-c/(1+b-c)$

[0020] The above-mentioned relational expression is a formula showing hydrogen absorptivity ability falling by surface poisoning of a hydrogen storing metal alloy which has a basis physically, and can ask for the air concentration from the rate R of degradation of available-hydrogen movement magnitude by using this relational expression.

[0021] Drawing 2 expresses the aeration judging procedure by the control unit (6). First, while carrying out initial setting of the number N of cycles to 1 at Step S1, the rate r_i of endogenicity degradation contained in relational expression with eight above, the poisoning probability k , and the adsorption-equilibrium constant b are set as a predetermined value. Moreover, the available-hydrogen movement magnitude X_0 (for example, 0.9wt(s)%) immediately after activation is set as the initial value of available-hydrogen movement magnitude. Next, at Step S2, hydrogen movement to the hydrogen storing metal alloy MH 2 in the 2nd container (2) is started from the hydrogen storing metal alloy MH 1 in the 1st container (1). In this example, hydrogen movement takes for about 20 minutes, and hydrogen movement to a hydrogen storing metal alloy MH 2 is ended from a hydrogen storing metal alloy MH 1 at Step S3 after that.

[0022] Next, while starting hydrogen movement to the hydrogen storing metal alloy MH 1 in the 1st container (1) in step S4 from the hydrogen storing metal alloy MH 2 in the 2nd container (2), measurement of the available-hydrogen movement magnitude in mass-flow meter (4) is started. In this example, while movement of hydrogen takes about 20 minutes and ending hydrogen movement to a hydrogen storing metal alloy MH 1 from a hydrogen storing metal alloy MH 2 at Step S5 after that, measurement of the available-hydrogen movement magnitude in mass-flow meter (4) is ended. The available-hydrogen movement magnitude about 1 cycle is obtained by this.

[0023] Then, at Step S6, the rate R of degradation is computed from the measured value of available-hydrogen movement magnitude, and the air concentration c is further computed based on eight above. In addition, the rate R of degradation will be computed by the nine following if available-hydrogen movement magnitude after N cycle progress is set to X_N .

[Equation 9] $R=(X_0-X_N)/X_0$ [0024] Then, it is judged whether the air concentration c calculated at Step S7 is below predetermined threshold value. After judging with having no abnormalities and counting up the number of cycles at Step S8, in YES, it returns to Step S2, and it repeats hydrogen movement and measurement. On the other hand, when the air concentration c exceeds predetermined threshold value at Step S7, a system is suspended in step S9 and the hydrogen storing metal alloy in both containers (1) and (2) is further regenerated at Step S10.

[0025] Then, the initial value of available-hydrogen movement magnitude is changed at Step S11. Initial value X_0' after change is calculated by the ten following.

[Equation 10] Operation of a system is resumed at $X_0'=X_0(1-N-r_i/2)$ and Step S12, it returns to Step S2, and hydrogen movement and measurement are repeated.

[0026] About each of LaNi_{4.55}aluminum_{0.45} alloy used in the above-mentioned example, and Mm_{0.9}Y_{0.1}nickel_{4.9}Mn_{0.1} alloy, the temperature 313 temperature [(pressure P)-(composition C)-] (T) property after the 200 cycles in aeration concentration $c=0\text{vol.}\%$, $0.1\text{vol.}\%$, $0.3\text{vol.}\%$, and $1.0\text{vol(s)}\%$ is searched for experimentally, and drawing 3 graph-izes it. [of the hydrogen storing metal alloy of K]

[0027] The available-hydrogen movement magnitude in an initial state is given as difference $\Delta X (=0.9[\text{wt}\%])$ of the hydrogen absorbed dose $X=1.1$ in the hydrogen absorbing state of Mm_{0.9}Y_{0.1}nickel_{4.9}Mn_{0.1} alloy [wt%], and the hydrogen absorbed dose $X=0.2$ in the hydrogen-desorption state of LaNi_{4.55}aluminum_{0.45} alloy [wt%].

[0028] As the arrow in drawing shows, the hydrogen absorbed dose in the hydrogen absorbing state about Mm_{0.9}Y_{0.1}nickel_{4.9}Mn_{0.1} alloy is decreasing greatly with an aeration, and the decrement is large rather than the decrement about LaNi_{4.55}aluminum_{0.45} alloy.

[0029] The following table 1 compares calculated-value R (%) by actual measurement R' (%) and eight above of the rate of degradation of the hydrogen absorbed dose in the various air concentration after 200 cycle progress about Mm_{0.9}Y_{0.1}nickel_{4.9}Mn_{0.1} alloy. In addition, temperature is 313K and repeated ***** of hydrogen between vacuum pressure and 15atm(s). In addition, in several 8, each constant is $N=200$, $r_i=1.10\times 10^{-4}$, $k=9.52\times 10^{-4}$, and $b=3.86$.

[0030]

[Table 1]

空気濃度 (vol. %)	実測値 R' (%)	計算値 R (%)
0.1	7.44	7.50
0.2	10.59	10.50
0.3	12.95	12.42
0.5	15.12	14.74
1.0	16.81	17.32

[0031] Moreover, the following table 2 compares calculated-value R (%) by actual measurement R' (%) and eight above of the rate of degradation of the hydrogen absorbed dose in various air concentration about LaNi_{4.55}aluminum_{0.45} alloy. In addition, in several 8, each constant is N= 200, ri=0.45x10⁻⁴, k= 5.59x10⁻⁴, and b= 5.60.

[Table 2]

空気濃度 (vol. %)	実測値 R' (%)	計算値 R (%)
0.1	5.06	4.91
0.2	6.82	6.81
0.3	8.31	7.91
0.5	9.20	9.14
1.0	10.40	10.39

[0032] Moreover, drawing 4 plots an actual measurement while expressing the calculated value of Table 1 and 2 about the two above-mentioned alloys with a curve. The calculated value of the rate of degradation has high order of approximation to the actual measurement, and validity with eight above is supported so that clearly from Table 1, Table 2, and drawing 4.

[0033] Furthermore, the following table 3 compares actual measurement deltaX' of the available-hydrogen movement magnitude in the mass-flow meter in various air concentration with calculated-value deltaX of the available-hydrogen movement magnitude derived from the calculation result of the rate of degradation of the above-mentioned table 1 about Mm_{0.9}Y_{0.1}nickel_{4.9}Mn_{0.1} alloy with the big rate of degradation accompanying an aeration. in addition, derivation of the calculated value of available-hydrogen movement magnitude -- setting -- the rate R of degradation of available-hydrogen movement magnitude -- the rate of degradation and equal of the maximum hydrogen absorbed dose -- assuming -- the following -- available-hydrogen movement magnitude deltaX' (wt%) was computed by 11

[Equation 11]

deltaX'(wt%)=X₀-(100-R (%))/100 -- here, it is X₀=0.9 (wt%) Moreover, as rate of degradation R (%) in the air concentration 0, the rate R_{in} (=1.10x10⁻⁴x200x100=2.20(%)) of internal cause-degradation was used.

[0034]

[Table 3]

空気濃度 (vol. %)	実測値 Δ X' (wt%)	計算値 Δ X' (wt%)
0	0.884	0.880
0.1	0.841	0.833
0.2	0.809	0.806
0.3	0.790	0.788
0.5	0.769	0.767
1.0	0.740	0.744

[0035] Actual measurement deltaX' of available-hydrogen movement magnitude and calculated-value deltaX are approximated well, and the validity of the air concentration detection method by this invention is supported so that clearly from Table 3.

[0036] According to the different-species gas detection equipment of the heat use system applied to this invention like ****, since the concentration of different-species gas is calculated by calculation from the measured value of available hydrogen movement magnitude and this is made into the criterion of an aeration, a high judgment precision is acquired compared with the indirect judgment by the conventional pressure detection etc. Moreover, since the influence serves as increase of air concentration and appears quantitatively also in a low case, the grade of mixing can prevent the degradation of a system beforehand by reproducing a hydrogen storing metal alloy at an early stage.

[0037] Explanation of the above-mentioned example is for explaining this invention, and you should not understand it so that invention of a publication may be limited to a claim or the range may be ****(ed). Moreover, deformation various by technical within the limits given not only in the above-mentioned example but a claim is possible for each part composition of this invention. For example, the different-species gas detection equipment of this invention cannot be overemphasized by that it is applicable not only to Mm0.9Y0.1nickel4.9Mn0.1 alloy mentioned above and LaNi4.55aluminum0.45 alloy but the heat use system which consists of combination of other alloy kinds.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-94610

(43) 公開日 平成8年(1996)4月12日

(51) Int.Cl.⁸

G 0 1 N 33/20

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

L

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-254513

(22) 出願日 平成6年(1994)9月22日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 井本 輝彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 西村 康一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 米崎 孝広

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 西岡 伸泰

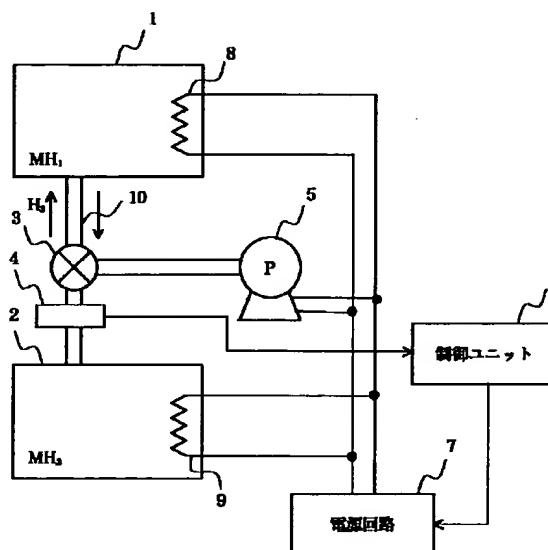
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱利用システムにおける異種ガス検知装置

(57) 【要約】

【目的】 水素吸蔵合金を用いた熱利用システムにおいて、異種ガスの混入を精度良く判定出来る異種ガス検知装置を提供する。

【構成】 異種ガス検知装置は、一方の容器2から他方の容器1への有効水素移動量を測定するマスフローメータ4と、有効水素移動量の測定データが供給される制御ユニット6とを具えている。制御ユニット6は、有効水素移動量の測定データから有効水素移動量の劣化率を算出すると共に、有効水素移動量の劣化率と異種ガスの濃度との間に成立する所定の関係式に基づいて、前記劣化率の計算値から異種ガスの濃度を算出する。そして、算出された異種ガスの濃度を所定の限界値と比較して、異種ガスの混入を判定する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 異なる平衡水素圧力を有する水素吸蔵合金を充填した容器間を水素配管で接続し、該水素配管を介して前記容器間で水素を移動させることにより、各容器で発生する熱を利用する熱利用システムにおいて、該熱利用システムに混入する異種ガスを検知する装置であって、

一方の容器から他方の容器への有効水素移動量を測定する測定手段と、

有効水素移動量の測定データから、有効水素移動量の初期設定値を基準とする有効水素移動量の劣化率Rを算出する第1の演算手段と、

有効水素移動量の劣化率Rと異種ガスの濃度cとの間に成立する所定の関係式に基づいて、前記劣化率の計算値から異種ガスの濃度を算出する第2の演算手段と、算出された異種ガスの濃度を所定の限界値と比較して、異種ガスの混入を判定する異常判定手段とを具えている熱利用システムにおける異種ガス検知装置。

【請求項2】 第2の演算手段は、下記数1の関係式に基づいて、異種ガスの濃度を算出する請求項1に記載の熱利用システムにおける異種ガス検知装置。

【数1】 $R = N \cdot r_i + N \cdot k \cdot b \cdot c / (1 + b \cdot c)$

ここで、

R : 劣化率

N : 水素吸放出のサイクル数

r_i : 内因性劣化率

k : 被毒確率

b : 吸着平衡定数

c : 空気濃度

【請求項3】 更に、各容器内を高温で真空排気することによって容器内の水素吸蔵合金を再生する再生処理装置を具え、異常判定手段により異種ガスの混入が判定されたとき、該再生処理装置が起動される請求項1又は請求項2に記載の熱利用システムにおける異種ガス検知装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水素吸蔵合金を利用した熱利用システムにおいて、該システム内に混入する異種ガスを検知する装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、水素吸蔵合金の水素貯蔵機能や熱エネルギー変換機能等を利用した各種の水素吸蔵合金応用システムの開発が進められている。例えば、水素吸蔵合金が水素を吸放出する際に発生する反応熱を利用する熱利用システムにおいては、連続運転を可能とするために、異なる平衡水素圧力を有する水素吸蔵合金を充填した2つの容器を水素配管で互いに接続し、該水素配管を介して前記容器間で水素を移動させることにより、各容器で発生する熱を利用することが行なわれる。

2

【0003】 熱応用システムにおいては、水素吸蔵合金が水素を吸収した状態から水素を解離した状態までの水素吸収量Xの変化、即ち有効水素移動量がシステムの駆動効率を決定する重要な値となる。

【0004】 ところで、熱利用システムが減圧下で動作する場合、配管の接続部等から空気が混入する虞れがある。システム内に空気等の異種ガスが混入すると、水素吸蔵合金の表面被毒によって、性能低下を招来する。そこで、配管内の圧力検知に基づいて異種ガスの混入を検知せんとする装置が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の異種ガス検知装置においては、検知素子自体の性能劣化の問題があるばかりでなく、異種ガスの濃度を測定することなく、圧力検知に基づいて間接的に異種ガスの混入を判定していたから、判定の精度が悪い問題があった。本発明の目的は、異種ガスの混入を精度良く判定出来る異種ガス検知装置を提供し、水素吸蔵合金の表面被毒による性能低下を未然に防止することである。

【0006】

【課題を解決する為の手段】 本発明に係る熱利用システムにおける異種ガス検知装置は、一方の容器から他方の容器への有効水素移動量を測定する測定手段と、有効水素移動量の測定データから、有効水素移動量の初期設定値を基準とする有効水素移動量の劣化率Rを算出する第1の演算手段と、有効水素移動量の劣化率Rと異種ガスの濃度cとの間に成立する所定の関係式に基づいて、前記劣化率の計算値から異種ガスの濃度を算出する第2の演算手段と、算出された異種ガスの濃度を所定の限界値と比較して、異種ガスの混入を判定する異常判定手段とを具えている。

【0007】 具体的構成において、第2の演算手段は、下記数2の関係式に基づいて、異種ガスの濃度を算出する。

【数2】 $R = N \cdot r_i + N \cdot k \cdot b \cdot c / (1 + b \cdot c)$

ここで、

R : 劣化率

N : 水素吸放出のサイクル数

r_i : 内因性劣化率(1/N)

40 k : 被毒確率(1/N)

b : 吸着平衡定数(1/vol%)

c : 空気濃度(vol%)

【0008】 更に具体的には、各容器内を高温で真空排気することによって容器内の水素吸蔵合金を再生する再生処理装置を具え、異常判定手段により異種ガスの混入が判定されたとき、再生処理装置が起動される。

【0009】

【作用】 本発明者らは、異種ガスの混入を精度良く判定するべく鋭意研究を重ねた結果、水素吸蔵合金の有効水素移動量の劣化率Rと異種ガスの濃度cとの間には一定

3

の関係があり、異種ガスが混入すると、その影響が有効水素移動量に顕著に現われることを見出した。

【0010】そこで、本発明の異種ガス検知装置においては、水素吸蔵合金が水素の吸放出を繰り返す各サイクルにて、一方の容器から他方の容器への有効水素移動量をマスフローメータ等で測定する。そして、該測定データから、有効水素移動量の初期設定値を基準とする有効水素移動量の劣化率Rを算出する。システムに異種ガスが混入すると、劣化率Rの増大となって現われる。

【0011】有効水素移動量の劣化率Rと異種ガスの濃度cとの間には、例えば上記数2の如き一定の関係式が成立し、該関係式に基づいて、前記劣化率の計算値から異種ガスの濃度を算出することが出来る。尚、数2において、内因性劣化率 r_i 、被毒確率k、及び吸着平衡定数bは、水素吸蔵合金に固有の値である。そして、算出された異種ガスの濃度を所定の限界値と大小比較すれば、異種ガスの混入を判定することが出来る。

【0012】異種ガスの混入が判定されたときは、各容器内を高温で真空排気し、容器内の水素吸蔵合金を再生する。これによって、水素吸蔵合金は、水素吸収量を回復する。

【0013】

【発明の効果】本発明に係る熱利用システムの異種ガス検知装置においては、異種ガスの濃度を混入の判定基準とするから、検知は直接的であり、判定の精度は高い。又、僅かな量の混入も検知出来るから、表面被毒が進む前に水素吸蔵合金の再生を行なうことによって、システムの性能低下を未然に防止することが出来る。

【0014】

【実施例】以下、本発明の一実施例につき、図面に沿って詳述する。図1は、本発明に係る熱利用システムにおける異種ガス検知装置の構成を示しており、第1の容器(1)には、 $\text{LaNi}_{4.55}\text{Al}_{0.45}$ 合金が充填されると共に、第2の容器(2)には、 $\text{Mm}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Ni}_{4.9}\text{Mn}_{0.1}$ 合金が充填され、両容器(1)(2)は水素配管(10)によって互いに接続されている。水素配管(10)には、バルブ(3)を介して真空ポンプ(5)が接続されると共に、バルブ(3)と第2容器(2)の間の水素配管(10)には、マスフローメータ(4)が取り付けられている。又、両容器(1)(2)の内部には夫々ヒータ(8)(9)が配設され、これらのヒータ(8)(9)には電源回路(7)が接続されている。

【0015】上記熱利用システムにおいては、バルブ(3)の切換えによって両容器(1)(2)を相互に連通状態とすることにより、両容器(1)(2)内の水素吸蔵合金間で水素を移動させ、これに伴って発生する熱を利用する。両容器(1)(2)間で水素が移動する過程で、マスフローメータ(4)から得られる水素移動量の測定データは制御ユニット(6)へ送られて、空気濃度の検出に供される。これによって、空気の混入が判定されたときは、システムを停止すると共に、電源回路(7)をONとして、

4

真空ポンプ(5)及びヒータ(8)(9)を動作させ、水素吸蔵合金の再生を行なう。

【0016】ここで、本発明者らが開発した有効水素移動量と空気濃度との関係式について説明する。空気混入に伴う有効水素移動量の劣化率Rは、下記数3の如く、内因的劣化率 R_{in} と外因的劣化率 R_{ex} の和となる。

【数3】 $R = R_{in} + R_{ex}$

1サイクル当りの内因的劣化率 r_i を用いることによって、内因的劣化率 R_{in} は下記数4で表わされる。

【数4】 $R_{in} = N \cdot r_i$

ここで、Nはサイクル数である。

【0017】仮に1サイクルで吸着平衡が確率kで被毒状態に変化し、外因的劣化率 R_{ex} が吸着エレメントの表面適用範囲 θ とサイクル数Nに比例するとすると、外因的劣化率 R_{ex} は下記数5の様に表わされる。

【数5】 $R_{ex} = N \cdot \theta \cdot k$

【0018】そして、下記数6で示されるLangmuirタイプの吸着等温式をこのモデルに適用する。

【数6】 $\theta = b \cdot c / (1 + b \cdot c)$

ここで、bは吸着平衡定数、cは空気濃度である。

【0019】これによって、数5から数7が導かれる。

【数7】 $R_{ex} = N \cdot k \cdot b \cdot c / (1 + b \cdot c)$

従って、有効水素移動量の劣化率Rは下記数8で表わされることになる。

【数8】 $R = N \cdot r_i + N \cdot k \cdot b \cdot c / (1 + b \cdot c)$

【0020】上記関係式は、水素吸蔵合金の表面被毒によって水素吸収性能が低下することを表わす物理的に根拠のある式であって、この関係式を用いることによって、有効水素移動量の劣化率Rから空気濃度cを求めることが出来る。

【0021】図2は、制御ユニット(6)による空気混入判定手続きを表わしている。先ずステップS1にて、サイクル数Nを1に初期設定すると共に、上記数8の関係式に含まれる内因性劣化率 r_i 、被毒確率k及び吸着平衡定数bを所定値に設定する。又、活性化直後の有効水素移動量 X_0 (例えば0.9wt%)を有効水素移動量の初期値に設定する。次にステップS2にて、第1の容器(1)内の水素吸蔵合金 MH_1 から第2の容器(2)内の水素吸蔵合金 MH_2 への水素移動を開始する。本実施例では水素移動に約20分間を要し、その後、ステップS3にて水素吸蔵合金 MH_1 から水素吸蔵合金 MH_2 への水素移動を終了する。

【0022】次にステップS4にて、第2の容器(2)内の水素吸蔵合金 MH_2 から第1の容器(1)内の水素吸蔵合金 MH_1 への水素移動を開始すると共に、マスフローメータ(4)による有効水素移動量の測定を開始する。本実施例では水素の移動に約20分を要し、その後、ステップS5にて、水素吸蔵合金 MH_2 から水素吸蔵合金 MH_1 への水素移動を終了すると共に、マスフローメータ(4)による有効水素移動量の測定を終了する。これによ

5

って、1サイクルについての有効水素移動量が得られる。

【0023】続いて、ステップS6にて、有効水素移動量の測定値から劣化率Rを算出し、更に前記数8に基づいて、空気濃度cを算出する。尚、劣化率Rは、Nサイクル経過後の有効水素移動量を X_N とすると、下記数9によって算出される。

$$\text{【数9】 } R = (X_0 - X_N) / X_0$$

【0024】その後、ステップS7にて、計算された空気濃度cが所定の限界値以下であるか否かが判断される。YESの場合は、異常なしと判定して、ステップS8にてサイクル数をカウントアップした後、ステップS2へ戻って水素移動及び測定を繰り返す。一方、ステップS7にて空気濃度cが所定の限界値を上回ったときは、ステップS9にてシステムを停止し、更にステップS10にて両容器(1)(2)内の水素吸蔵合金の再生処理を行なう。

【0025】その後、ステップS11にて有効水素移動量の初期値を変更する。変更後の初期値 X_0' は例えば下記数10により計算される。

$$\text{【数10】 } X_0' = X_0 (1 - N \cdot r_i / 2)$$

そして、ステップS12にてシステムの運転を再開し、ステップS2へ戻って水素移動及び測定を繰り返すのである。

【0026】図3は、上記実施例で用いられているLaNi_{4.55}Al_{0.45}合金及びMm_{0.9}Y_{0.1}Ni_{4.9}Mn_{0.1}*

6

*合金の夫々について、混入空気濃度c=0vol.%, 0.1vol.%, 0.3vol.%, 及び1.0vol.%における200サイクル後の温度313Kでの水素吸蔵合金の圧力(P)-組成(C)-温度(T)特性を実験的に求め、グラフ化したものである。

【0027】初期状態における有効水素移動量は、Mm_{0.9}Y_{0.1}Ni_{4.9}Mn_{0.1}合金の水素吸収状態における水素吸収量 $X=1.1$ [wt%]と、LaNi_{4.55}Al_{0.45}合金の水素放出状態における水素吸収量 $X=0.2$ [wt%]の差 $\Delta X (=0.9$ [wt%])として与えられる。

【0028】図中の矢印で示す様に、Mm_{0.9}Y_{0.1}Ni_{4.9}Mn_{0.1}合金についての水素吸収状態における水素吸収量は、空気混入に伴って大きく減少しており、その減少量は、LaNi_{4.55}Al_{0.45}合金についての減少量よりも大きくなっている。

【0029】下記表1は、Mm_{0.9}Y_{0.1}Ni_{4.9}Mn_{0.1}合金について、200サイクル経過後の各種空気濃度における水素吸収量の劣化率の実測値 R' (%)と、前記数8による計算値 R (%)とを比較したものである。尚、温度は313Kで、真空圧と15atmの間で水素の吸放出を繰り返した。尚、数8において、各定数は、 $N=200$ 、 $r_i=1.10 \times 10^{-4}$ 、 $k=9.52 \times 10^{-4}$ 、 $b=3.86$ である。

【0030】

【表1】

空気濃度 (vol. %)	実測値 R' (%)	計算値 R (%)
0.1	7.44	7.50
0.2	10.59	10.50
0.3	12.95	12.42
0.5	15.12	14.74
1.0	16.81	17.32

【0031】又、下記表2は、LaNi_{4.55}Al_{0.45}合金について、各種空気濃度における水素吸収量の劣化率の実測値 R' (%)と、前記数8による計算値 R (%)とを比較したものである。尚、数8において、各定数は、 $N \times$

$\times=200$ 、 $r_i=0.45 \times 10^{-4}$ 、 $k=5.59 \times 10^{-4}$ 、 $b=5.60$ である。

【表2】

7	8
空気濃度 (vol. %)	実測値 R' (%)
0.1	5.06
0.2	6.82
0.3	8.31
0.5	9.20
1.0	10.40

【0032】又、図4は、上記2つの合金についての表1及び表2の計算値を曲線で表わすと共に、実測値をプロットしたものである。表1、表2及び図4から明らかな様に、劣化率の計算値は実測値に対して高い近似度を有しており、上記数8の妥当性が裏付けられる。

【0033】更に下記表3は、空気混入に伴う劣化率の大きなMm_{0.9}Y_{0.1}Ni_{4.9}Mn_{0.1}合金について、各種空気濃度におけるマスフローメータによる有効水素移動量の実測値ΔX'と、上記表1の劣化率の計算結果から導出した有効水素移動量の計算値ΔXとを比較したものである。尚、有効水素移動量の計算値の導出において *

*は、有効水素移動量の劣化率Rが最大水素吸収量の劣化率と等しいものと仮定し、下記11によって有効水素移動量ΔX' (wt%)を算出した。

【数11】

$$\Delta X' (\text{wt}\%) = X_0 \cdot (100 - R(\%)) / 100$$

ここでは、X₀=0.9 (wt%)である。又、空気濃度0における劣化率R (%)としては内因的劣化率R_{in}(=1.10×10⁻⁴×200×100=2.20(%))を用いた。

【0034】

【表3】

空気濃度 (vol. %)	実測値 ΔX' (wt%)	計算値 ΔX' (wt%)
0	0.884	0.880
0.1	0.841	0.833
0.2	0.809	0.806
0.3	0.790	0.788
0.5	0.769	0.767
1.0	0.740	0.744

【0035】表3から明らかな様に、有効水素移動量の实測値ΔX'と計算値ΔXとは良く近似しており、本発明による空気濃度検出方式の妥当性が裏付けられる。

【0036】上述の如く本発明に係る熱利用システムの異種ガス検知装置によれば、異種ガスの濃度を有効水素移動量の測定値から計算によって求め、これを空気混入の判定基準とするから、従来の圧力検知等による間接的な判定に比べて、高い判定精度が得られる。又、混入の程度が低い場合にも、その影響が空気濃度の増大となって定量的に現われるから、早期に水素吸蔵合金の再生を行なうことによって、システムの性能低下を未然に防止することが出来る。

【0037】上記実施例の説明は、本発明を説明するためのものであって、特許請求の範囲に記載の発明を限定し、或は範囲を減縮する様に解すべきではない。又、本発明の各部構成は上記実施例に限らず、特許請求の範囲に記載の技術的範囲内で種々の変形が可能である。例えば50

※本発明の異種ガス検知装置は、上述したMm_{0.9}Y_{0.1}Ni_{4.9}Mn_{0.1}合金及びLaNi_{4.55}Al_{0.45}合金に限らず、他の合金種の組合せからなる熱利用システムにも適用出来るのは言うまでもない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る熱利用システムにおける異種ガス検知装置の構成を示すブロック図である。

【図2】異種ガス検知手続きを表わすフローチャートである。

【図3】空気混入による水素吸収量の減少を表わすP-C-T曲線のグラフである。

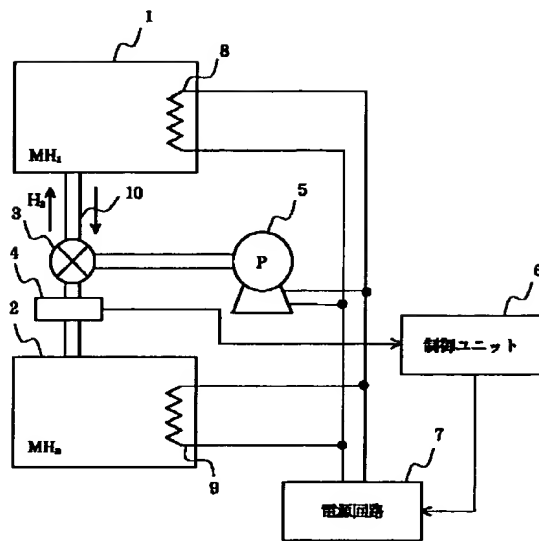
【図4】空気濃度と有効水素移動量の劣化率との関係を表わすグラフである。

【符号の説明】

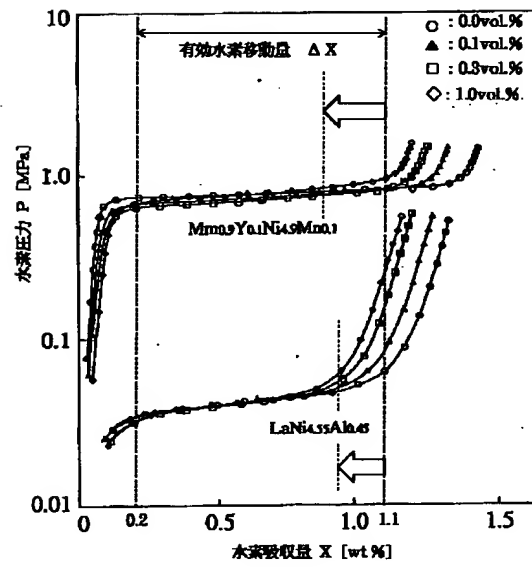
- (1) 第1の容器
- (2) 第2の容器
- (4) マスフローメータ

(6) 制御ユニット

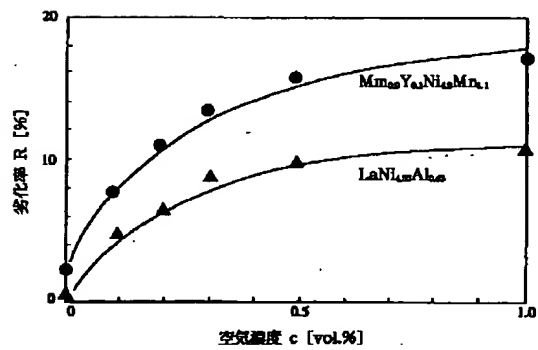
【図1】



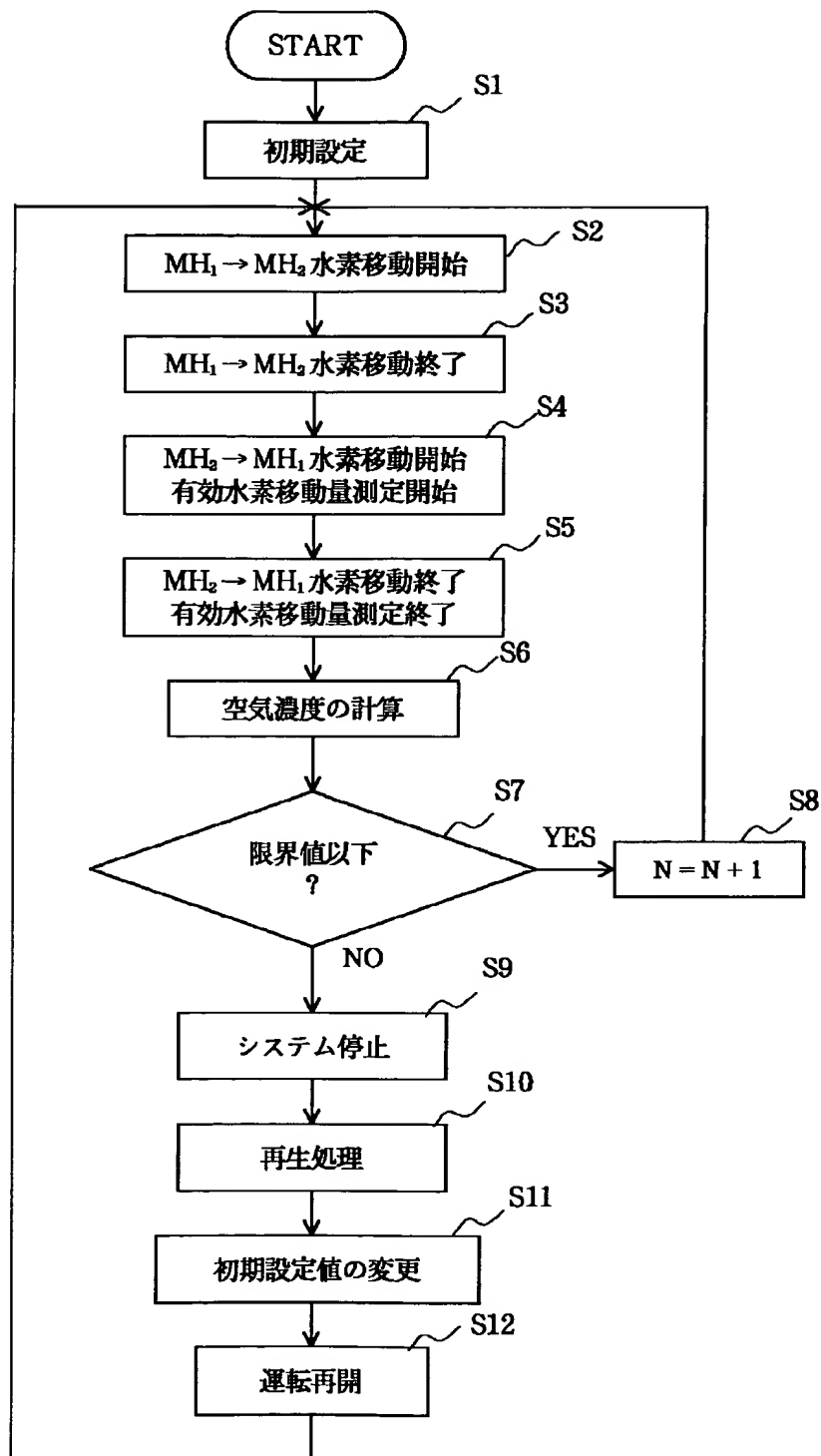
【図3】



【図4】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 米津 育郎

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内